

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-221115

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

B 8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 17 頁)

(21)出願番号 特願平4-145123

(22)出願日 平成4年(1992)6月5日

(31)優先権主張番号 特願平3-210007

(32)優先日 平3(1991)7月25日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平3-331926

(32)優先日 平3(1991)12月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 妹尾 季明

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 大倉 浩和

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 安藤 勝

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57)【要約】

【目的】 広範囲の温度湿度下での、カール及びコックリングが少なく、記録装置での走行性を改良させ、更に記録画像の耐光性・耐オゾン性及び塗工層の接着性改良、記録画像の重色ドットにじみを少なく、しかもインクジェット記録シートそのものの黄変が起りにくいインクジェット記録シートを得る。

【構成】 コートタイプインクジェット記録シートであって、バックコート層中に特定範囲の平板状無機顔料を含有し、更にその反対面のインク受理層中に澱粉粒子又はその化工澱粉粒子、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂から選ばれる1種以上を含有し、インクジェット記録シートの単位面積あたり特定カチオン荷電量となるようにカチオン性染料定着剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の片面に塗布又は含浸によって少なくとも1層のインク受理層を有し、その反対面に塗布又は含浸によって少なくとも1層のバックコート層を設けてなるインクジェット記録シートに於いて、バックコート層にアスペクト比（平均粒子径／厚さの比）が5～90で、かつ平均粒子径が0.1～25 μm である平板状無機顔料を含有してなることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項2】 該インク受理層が、澱粉粒子又はその化工澱粉粒子、又はエチレン含有量が10～40モル%であるエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂から選ばれる少なくとも1種以上を含有し、且つカチオン性染料定着剤が該記録シートの単位面積当りのカチオン荷電量として、0.2～40 meq./ m^2 含有してなることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項3】 該平板状無機顔料が平板状カオリンクレー、板状塩基性炭酸カルシウム、平板状セリサイト、平板状ジークライト、平板状マイカ、平板状炭酸マグネシウム、平板状タルクの群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項4】 該バックコート層の塗工量が1～10 g/ m^2 である請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項5】 該インク受理層が合成シリカ、水溶性高分子バインダーを主体成分として含有し、塗工量が1～10 g/ m^2 であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録シート。

【請求項6】 該インク受理層とバックコート層の塗工量の差が5 g/ m^2 以内であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクを用いて記録する記録シートに関するものであり、特に、記録シート上に記録された画像や文字の濃度が高く、インクの吸収性に優れ、重色部でのニジミ出しを著しく減少させたインクジェット記録シートに関するものである。更に、塗工層の接着性を著しく向上し、又、記録シートそのものの黄変性を著しく少なくし、更に広範囲の温湿度でのカールを著しく抑制することによって、通常記録装置で記録する際の走行性を著しく改良すると共に、表面に記録した画像の裏抜けを防止することによって、広範囲の温湿度条件下で高品位記録画像を得ることを特徴とするインクジェット記録シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターン

の融通性が大きい、現像一定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得ることが可能である。又、作成部数が少なく済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0003】このインクジェット記録方式で使用される記録シートとしては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコーテッド紙を使うべく、装置やインク組成の面から努力が成されてきた。しかし、装置の高速化・高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、記録シートに対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録シートとしては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早くて印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、且つ周辺が滑らかでばやけないこと等が要求される。

【0004】インクジェット記録シートの形態としては、いわゆる上質紙・ボンド紙等に代表される支持体中にもインク吸収される普通紙タイプと上質紙等の紙、合成紙、合成樹脂フィルム等の支持体面上にインク受理層を設けたコートタイプに大別される。

【0005】コートタイプには、1～10 g/ m^2 程度の低塗工量のシート、10～20 g/ m^2 程度の中塗工量のシート、20 g/ m^2 以上の高塗工量のシートがある。特にパルプ繊維及び填料主体の支持体としては、ステキヒトサイズ度が0秒から数十秒の原紙がインク付着量に応じて塗工量との様々な組み合わせで塗工されている形態が考えられる。特にカラー記録の場合は、イエロー・マゼンタ・シアン・ブラックの単色記録だけでなく、これらの色を重ねる重色記録され、インク付着量が極めて多くなるため、低塗工量の場合は、塗工層でインク吸収しきれなくなることにより、比較的低サイズ度の原紙を用い、支持体にも付着インクの一部を吸収させることが必要になる。

【0006】しかし、低サイズ度の原紙を用いた場合、インクの吸収性は良いものの、インクが支持体に深く浸透して、裏抜け・コックリング（紙しわ）等の問題が生じる。また、インク受理層は、水性インクを出来るだけ速やかに吸収するように設計してあるため、湿度による影響を受け易い。つまり、湿度により支持体とインク受理層の伸縮差が生じ、カールが発生するため、通常記録装置で記録する際の走行性を阻害するといった問題が生じる。

【0007】これらの問題を解決するために、特開平2

ー270588号公報には、インク受理層が紙基材の表裏面に分かれて形成されているインクジェット記録用紙が開示され、特開昭62-282967号公報には、基材上にインク保持層とインク輸送層とを有し、更にインク保持層と同一又は類似した物性を有するカール抑制層を備えた例が開示されている。また、特開昭61-235184号公報には、インク受理層を備えた被記録材にポリアクリルアミド等の樹脂から成るカール防止層を設けた例が開示され、更に特開昭62-162586号公報、特開昭62-162587号公報には、記録層（フィルム基材）の反対面又は両側の面に極微量（0.01～1.0g/m²）の粉体より成る層を設けることにより、プリンターのシート搬送性や耐ブロッキング性を向上させた例が開示されている。

【0008】又、記録後の記録画像が水に濡れた場合に、滲み出して記録紙が汚れたり、消色したりしないことが要望され、更に、光やオゾンガス・酸化性ガス等の暴露で変色や退色が進み難い記録用紙が要求される。

【0009】これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案が成されてきた。例えば、特開昭52-53012号公報には、低サイズの原因に表面加工用の塗料を湿潤させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号公報には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。また、特開昭55-5830号公報には、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55-51583号公報及び特開昭56-157号公報には、被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、更に、特開昭55-11829号公報には、インク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。又、上記特開昭55-51583号公報及び特開昭56-157号公報には、インクの吸収と広がり調整する目的で、非膠質シリカに澱粉を併用使用する例が開示されている。

【0010】耐水性を改良する目的では、カチオン性染料定着剤を使用した例が、数多く開示されており、一例をあげると特開昭60-11389号公報、特開昭62-238783号公報、特開昭64-9776号公報、特開昭64-77572号公報等がある。更に、耐光性改良を目的として、多くの提案がなされている。インクジェット記録方法に於いて、上記したもの他記録シート側から種々の問題点を解決すべく多数の提案がなされている。それに応じて記録画像の品質も高度に改良されてきている。

【0011】一方、印字ドット濃度及び画像濃度が高く、鮮明性・色彩性・染料の特徴をいかした透明性などを確保するためには、理想的には記録シート表面上にインク染料を定着させ、インク中の溶媒を下層の塗工層もしくは支持体に吸収させることが記録シートには必要である。

【0012】ノンコートタイプインクジェット記録シ

ートは、それ自体が吸収性を持たなくてはならずノーサイズ紙またはサイズ剤を微量添加するか、填料を増加するなどした低サイズ紙にする方法がある。しかし、このような記録シートは、水性インクによる記録を行なった場合、吸収性は良いものの、画像の色彩性・鮮明性・印字ドット濃度・画像濃度などが低く、鳥の羽状にギザギザのフェザリング(feathering)と称するドット形状の悪化とドット周囲のぼけがあり、インクが原紙層内に深く浸透し裏面まで抜けてしまうという不都合が生じたりする。

【0013】一方、コートタイプインクジェット記録シートは、ノーサイズ紙または低サイズ紙を支持体として塗工層を設けた記録シートでは、吸収性は良く画像の色彩性・鮮明性・フェザリング・インク裏抜けなどの点でノンコートタイプインクジェット記録シートより改良されている。特に、非晶質シリカ粉体と水溶性高分子物質を含有する塗工層を設けた記録シートに記録した画像は、非常に優れた色彩性・鮮明性・解像性を示し、フェザリング・インク裏抜けも改良される。

【0014】また、高サイズ紙・ポリエチレンテレフタレートフィルム・合成紙などの水性インクの溶媒を吸収しないか、あるいは吸収性の低いものを支持体として塗工層を設けた記録シートは、支持体自体がインク溶媒をほとんど吸収しないため、染料を記録シート表面に保持し、印字ドット濃度・画像濃度・色彩性・鮮明性・フェザリング・裏抜けなどの面で良好な画像が得られやすいが、低塗工量ではインクの吸収性が悪く、特に重色記録の際のインク吸収速度が低く、吸収容量も小さくなってしまふ。このため、吸収容量を大きくする目的で塗工量を増すと塗工層の接着性・粉落ちなどが悪化する傾向にあり、改良が必要である。

【0015】これらのコートタイプインクジェット記録シートは、画像濃度が高く、色彩性・鮮明性に優れ、フェザリングが少なく、裏抜けが少なく良好な画像が得られやすいが、その理由は、非晶質シリカ粉体を始めとする粉体の粒子内部空隙量が大きく、粉体中つまり塗工層中に吸収されるインク量が多いこと、体積平均粒子径1～20μmの粒子が90%以上の微粒粉体であり、しかも粉体の屈折率が小さいこと、光散乱係数が小さいこと等によっていると考えられる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】上述したとおり、インクジェット記録シートに於いては、次のような特性が要望されている。

(1) 広範囲の温湿度でのカールを著しく抑制することによって、通常記録装置で記録する際の走行性を著しく改良する。

(2) 表面に記録した画像の裏抜け・コックリングを防止することによって、広範囲の温湿度条件下で高品位記録画像を得ること。

- (3)記録ドット濃度・画像濃度が高い。
 - (4)画像色彩性・鮮明性が良い。
 - (5)印字ドット形状が良い。
 - (6)インク吸収性が良い。
 - (7)記録画像の耐水性・耐光性・耐オゾン性等の画像保存性が良い。
 - (8)コートタイプ記録シートでは、塗工層の接着性高く・粉落ち少なく良いこと。
 - (9)記録シートそのものの黄変が起こりにくいこと。
 - (10)単色部でのドット径と比較して、重色部でのドット径がほとんど変わらず、重色部での滲み出しを著しく減少させ、高精細な記録画像を得る。
- 従って、本発明の目的は、上記要望特性を満足したバランスの取れたコートタイプインクジェット記録シートを得ることにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明のインクジェット記録シートは、支持体の片面に塗布又は含浸によって少なくとも1層のインク受理層を有し、その反対面に塗布又は含浸によって少なくとも1層のバックコート層を設けてなるインクジェット記録シートに於いて、バックコート層にアスペクト比（平均粒子径と厚さの比）が5～90で、かつ平均粒子径が0.1～25 μ mである平板状無機顔料を含有してなることを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0018】また、該インク受理層が、澱粉粒子又はその化工澱粉粒子、又はエチレン含有量が10モル%以上40モル%以下であるエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂から選ばれる少なくとも1種以上を含有し、且つカチオン性染料定着剤が該記録シートの単位面積当りのカチオン荷電量として、0.2～40meq./ m^2 含有してなることを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0019】又、該平板状無機顔料が、平板状カオリンクレー、板状塩基性炭酸カルシウム、平板状セリサイト、平板状ジークライト、平板状マイカ、平板状炭酸マグネシウム、平板状タルクの群から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0020】また、該バックコート層の塗工量が1～10g/ m^2 であり、更に該インク受理層が合成シリカ、水溶性高分子バインダーを主体成分として含有し、塗工量が1～10g/ m^2 であり、更に好ましくは該インク受理層とバックコート層の塗工量の差が5g/ m^2 以内であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録シートである。

【0021】バックコート層にアスペクト比が5～90で、且つ平均粒子径が0.1～25 μ mである平板状無機顔料を用いると、記録シートの透気性が低下することによってインク受理層に付着したインクのZ軸方向への浸透が抑制される為、記録された画像や文字の濃度が高

く、インクの裏抜けを防止し、コックリングも改善される。更には、広範囲の温湿度でのカールが抑制される。具体的には、温度5～40℃、且つ総体湿度10～90%の条件下で、A4サイズの場合、1枚当たりのカール高さを±10mm以内にすることにより、通常記録装置で記録する際の走行性が著しく改良される。アスペクト比が5未満の場合でも、カールを抑制することは可能であるが、インクの裏抜け防止の効果は小さい。

【0022】本発明に用いられる澱粉粒子は、とうもろこし（コーンスターチ）、小麦、大麦、米、馬鈴薯（じゃがいも）、キャッサバ（タピオカ）、甘藷（さつまいも）、サゴ等の原料から製造されるもの、又はこれらを化工したものとして、次のような澱粉誘導体からなる化工澱粉粒子が挙げられる。

- 1) 次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤で酸化して得られる酸化澱粉
- 2) 塩酸や硫酸等で処理した酸処理澱粉
- 3) 酵素処理澱粉
- 4) 過ヨウ素酸で反応させたジアルデヒド澱粉
- 5) アセチル化澱粉、尿素燐酸化澱粉、燐酸化澱粉等のエステル化澱粉
- 6) ヒドロキシアルキル化澱粉、カルボキシアルキル化澱粉等のエーテル化澱粉
- 7) カチオン化澱粉
- 8) ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、燐酸架橋澱粉等の架橋澱粉
- 9) アクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリル酸エステル、酢酸ビニルなどのビニルモノマーやエポキシド、エピスルフィド、イミン、ラクタム等の環式モノマーを活性点をつくった澱粉に重合して得られるグラフト重合澱粉

【0023】これらの澱粉粒子の内、本発明においては冷水可溶性が無いかほとんど無いものが好ましく、40℃以下の水ではほぼ可溶性が無く、糊化開始温度が50℃以上であることが望ましい。また、調液・塗工時の塗工液の温度は、50℃未満とすることが望ましい。調液・塗工時の塗工液の温度が、糊化温度より高い場合には、澱粉粒子が元の粒子形状を維持できず粒子内部まで糊化してしまうため、調液・塗工時の塗工液が増粘して塗工できなくなってしまうたり、塗工できても記録シート上で粒子形状を保持しないために目的を達成できない。本発明は、あくまでも、記録シートにおいて粒子形状を維持したままの澱粉粒子が存在しなくてはならない。

【0024】澱粉粒子の粒子径は、特に制限は無いが、体積平均粒子径1～20 μ mの範囲が好ましい。粒子径が小さすぎると、粒子間の空隙率と空隙量が下がりインクの吸収速度・吸収容量が低下する。重色印字では、インク量が多いと記録シート表面でインクが溢れて記録画像の品位を著しく低下させる傾向にある。逆に粒子径が

大きすぎると、記録シート表面の表面粗さが粗くなりすぎてフェザリングが発生し、記録ドット形状が悪化し、記録画像の品位を著しく低下させる傾向にある。このため、インク液滴径、記録密度等に応じて、澱粉品種の選択、分級処理・粉碎処理等所望の粒子径の澱粉粒子を選択する必要がある。澱粉原料から製造される澱粉粒子（未化工、未分級粉碎処理）の平均粒径は、例えば、コーンスターチでは平均 $15\mu\text{m}$ （ $6\sim 25\mu\text{m}$ 程度）、小麦澱粉では平均小粒が $6\mu\text{m}$ 、大粒が $25\mu\text{m}$ （ $2\sim 40\mu\text{m}$ 程度）、米澱粉平均 $5\mu\text{m}$ （ $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度）、馬鈴薯澱粉平均 $40\mu\text{m}$ （ $2\sim 100\mu\text{m}$ 程度）、タピオカ澱粉平均 $20\mu\text{m}$ （ $4\sim 35\mu\text{m}$ 程度）、サゴ澱粉平均 $30\mu\text{m}$ （ $10\sim 65\mu\text{m}$ 程度）である。

【0025】澱粉粒子は、通常大気中で $12\sim 17\%$ 程度の水分を保持して平衡状態を保っている。また、吸水すると膨潤し、脱水すると収縮し粒子径が変化する。又、澱粉粒子は、微細な多孔質組織であるため一般には可逆的に $40\sim 60\%$ 程度の水を吸水・脱水する。米澱粉は、この中にあって、 $78\sim 80\%$ の水を吸収する。化工澱粉粒子には、更に高い吸水量を示すものもある。これらの澱粉の特性等に関しては、「澱粉科学ハンドブック」（昭和52年7月20日、朝倉書店発行、二國二郎監修）にも述べられている。

【0026】本発明に於いて用いられるエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂のエチレン含有量としては $10\sim 40$ モル%であることが好ましく、更に好ましくは $10\sim 30$ モル%である。エチレン含有量が 10 モル%未満では、十分な親水性が得られず記録シートのXY方向へのインク浸透が大きいと、重色印字部分の境界部分で滲みが発生するため高品位画像が得られない。また、エチレン含有量が 40 モル%を越えるとインクの吸収性が低下し、特に重色部分でのインクが溢れ高品位画像が得られない。

【0027】インク受理層は連続した空隙、即ち微細な細孔を有する構造であり、この微細な細孔が毛細管の役割を果たし、水性インクの場合、主溶媒である水と共に染料が記録シートの厚さ方向であるZ軸方向のみでなく、面方向であるXY方向に浸透してしまう。このXY方向への浸透により、境界部でインクの混色が生じ、重色部境界滲みが発生する。染料が不均一にXY方向に浸透するとフェザリングが生じると共に画像濃度の低下を引き起こしてしまう。更に、重色印字部ではクロマトグラフィと同様の現象を生じ、各染料が印字部の縁で分離してしまい、色彩性の低下を招いてしまう。

【0028】インクジェット記録シートに於いて高精細な画像を得るには、インク（染料）のXY方向への浸透を制御することにより境界滲みを防止することは勿論のこと、最適のドット径を得ること、及びドット形状を真円に近づけることが不可欠である。

【0029】本発明において用いられるカチオン性染料定着剤は、水に溶解したとき離解してカチオン性を呈する1級～3級アミン又は4級アンモニウム塩のモノマー、オリゴマー、ポリマーの少なくとも1種以上を使用するものであり、好ましくは、オリゴマー又はポリマーである。特に、コロイド滴定法によるカチオン荷電量が、 $1\sim 10\text{meq.}/\text{g}$ のカチオン性染料定着剤である。 $1\text{meq.}/\text{g}$ 未満では、水性インク中の水溶性染料の定着性能が劣り、記録画像の耐水性が低下する。この場合、該定着剤のインクジェット記録シートへの適用量を増加する必要があるが、大量の定着剤をインクジェット記録シートへ付与するため、吸収性が低下しインクが溢れて高精細記録画像が得られない。又、 $10\text{meq.}/\text{g}$ を超えた場合、少量で記録画像の耐水性を向上できるが、記録画像の耐光性や耐オゾン性が劣り、記録シートの黄変性が悪化する。

【0030】本発明のインクジェット記録シート表面の該定着剤含有量は、 $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは、 $0.2\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ であり、本発明を達成できる。又、水溶性染料の定着性能は、インクジェット記録シート単位面積当りのカチオン荷電量の増加に応じて向上する。インクジェット記録シート単位面積当りのカチオン荷電量は、次式で表され、 $0.2\sim 40\text{meq.}/\text{m}^2$ であり、好ましくは、 $0.7\sim 20\text{meq.}/\text{m}^2$ である。

$$(\text{カチオン荷電量}(\text{meq.}/\text{g})) \times (\text{該定着剤含有量}(\text{g}/\text{m}^2))$$

【0031】本発明において、インク受理層中又はバックコート層中には、公知の白色顔料を1種以上用いることができる。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーライト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。上記の中でもインク受理層中に主体成分として含有する白色顔料としては多孔性無機顔料が好ましく、多孔性合成非晶質シリカ、多孔性炭酸マグネシウム、多孔性アルミナ等があげられ、特に細孔容積の大きい多孔性合成非晶質シリカが好ましい。

【0032】本発明において、澱粉粒子及び白色顔料の合計量/カチオン性染料定着剤の比率（重量比）は、 $100/5\sim 100/80$ であり、好ましくは、 $100/10\sim 100/40$ である。

【0033】更に、本発明においては、澱粉粒子/白色

顔料の比率(重量比)は、10/90~100/0が好ましい。

【0034】本発明で用いられる接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコール等；無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス；或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が挙げられ、1種以上で使用される。ここで、澱粉粒子と白色顔料の合計量/接着剤の比率(重量比)は、100/10~100/100が好ましい。

【0035】本発明において用いられる支持体としては、紙、又は熱可塑性樹脂フィルム、合成紙、写真用支持体のような合成樹脂ラミネート紙、木材繊維や合成繊維を主体とした不織布の如きシート状物質が挙げられる。紙の場合は、内添サイズ剤の添加又は無添加、中性サイズ剤、ポリマーサイズ剤、酸性サイズ剤等のサイズ剤の単独又は併用使用、填料の含有又は非含有で良く、サイズプレスの有無でも何等制限しない。紙支持体の内添填料は、白色顔料として従来公知の顔料が用いられ、単独或は併用できるが、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムのような白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂のような有機顔料等が挙げられる。更に、該支持体が紙の場合、中性サイズ剤及び填料を含有し、かつ木材パルプ/填料の比が90~70重量%/10~30重量%であり、坪量が60~120g/m²であることが好ましいが何等制限を受けるものではない。

【0036】本発明のインクジェット記録シートの作成方法としては、例えば、パルプ繊維を離解してスラリーとし、必要に応じて填料やサイズ剤、他の添加剤を添加し、抄紙機で抄造し乾燥するか、又は抄造後、澱粉や高

分子物質の水溶液等をサイズプレスし、乾燥してマシンカレンダーをかけ、支持体シートを得た後、塗工装置やサイズプレス装置を用いて少なくとも1層以上のインク受理層を設ける。ドライヤーの加熱温度は、最高加熱温度が少なくとも100℃以上、好ましくは、120℃以上である。乾燥効率との関係から温度は、高い方が好ましいが、特に限定されるものではない。マシンカレンダーは、使用しても使用しなくても良いが、次の塗工工程での作業性を考慮すると使用した方が好ましい。インク受理層を設ける方法としては、オンマシンコーター、オフマシンコーターのいづれでも良い。例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーターなどが使用できる。更に、塗工後、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダーを用いて仕上げる。

【0037】本発明において、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等を適宜配合することもできる。

【0038】本発明で云う水性インクとは、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録液体である。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或は食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0039】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノ

エチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。その他の添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

【0040】本発明における記録シートは、インクジェット記録シートとしての使用に留まらず、記録時に液状であるインクを使用するどのような記録シートとして用いてもかまわない。例えば、熱溶解性物質、染料料などを主成分とする熱溶解性インクを樹脂フィルム、高密度紙、合成紙などの薄い支持体上に塗布したインクシートを、その裏面より加熱し、インクを熔融させて転写する熱転写記録用受像シート、熱溶解性インクを加熱熔融して微小液滴化、飛翔記録するインクジェット記録シート、油性染料を溶媒に溶解したインクを用いたインクジェット記録シート、光重合型モノマー及び無色または有色の染料料を内包したマイクロカプセルを用いた感光感圧型ドナーシートに対応する受像シートなどが挙げられる。これらの記録シートの共通点は、記録時にインクが液体状態である点である。液状インクは、硬化、固化又は定着までに、記録シートのインク受理層の深さ方向又は水平方向に対して浸透又は拡散していく。上述した各種記録シートは、それぞれの方式に応じた吸収性を必要とするもので、本発明の記録シートを上述した各種の記録シートとして利用しても何ら構わない。更に、複写機・プリンター等に広く使用されている電子写真記録方式のトナーを加熱定着する記録シートとして、本発明におけるインクジェット記録シートを使用しても構わない。

【0041】

【作用】本発明のインクジェット記録シートは、アスペクト比が大きい平板状無機顔料を含有するバックコート層を設けることにより、低温低湿時から高温高湿時の広範囲の環境条件でのカールを著しく抑制することができた。機構は定かでないが、バックコート層中で個々の該平板状無機顔料粒子の平板面同士が部分的に重なり合い、支持体シート面に対して該無機顔料粒子の平板面が平行に且つ密に配向する確率が高くなるため、強固に接着されることにより、湿度の影響を受けにくくなっていると推定される。コックリングも同様の理由で起こりにくくなっていると推定され、更に同様の理由でバリアー層の如き機能が発揮されることによって支持体自体に吸収性がある場合の重色記録した画像の裏抜けも著しく抑制することができた。

【0042】本発明のインクジェット記録シートは、吸収性・色彩性を維持しながらインクジェット記録シートそのものの白紙の経時保存後の黄変性を著しく改良することができる。黄変については、機構がはっきりしないが、多孔性無機顔料を触媒として酸化性気体や酸化防止剤が吸着し、染料定着剤そのものや吸着した酸化防止剤が黄変化するものと考えられる。特に、インク受理層中

に多孔性無機顔料を含有しない本発明になるインクジェット記録シートは、黄変が少なくきわめて優れた保存性を示す。一方、合成非晶質シリカ等の多孔性無機顔料とカチオン性染料定着剤を含有したインク受理層を設けたインクジェット記録シートは、多孔性無機顔料、特に合成非晶質シリカでは、その比表面積、内部空孔が大きいために累積細孔容積が大きく、吸収性に優れ、屈折率が低いことから良好な色彩性を示すことが判っているものの、多孔性無機顔料とカチオン性染料定着剤との組み合わせで、白紙保存後の黄変が大きいという欠点がある。本発明においては、機構は定かでないが、澱粉粒子又はその化工澱粉粒子及びエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、或はカチオン性染料定着剤を組み合わせることで黄変性が著しく改良される。

【0043】又、本発明のインクジェット記録シートは、重色ドットのドット径が単色ドットのドット径とほぼ同程度のドット径となり、2色目の滲み出しが著しく少なくなる。重色ドットのドット径が単色ドットのそれよりも大きくなるメカニズムは、明らかでないが、多孔性無機顔料を使用した従来のインクジェット記録シートでは、例えば、ブルーの記録の場合、シアンを記録した直後にマゼンタを記録すると、ブルーが表現できるが、ブルーの周りに同心円状にマゼンタが滲み出し、単色記録の場合よりドット径が大きくなっている。その結果、記録画像の色相が変化し、色再現性が劣り、解像度も低下するために、画像の鮮鋭性に欠け記録画像の品位が低下する。しかし、本発明のインクジェット記録シートでは、重色部分の2色目の滲み出しがほとんど無い。又、澱粉粒子又はその化工澱粉粒子及びエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、或はカチオン性染料定着剤を各々単独で含有する本発明のインクジェット記録シートでもその効果は若干であるが、これらを組み合わせることで相乗効果的に改良されるのである。

【0044】

【実施例】以下に、本発明の実施例をあげて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例に於いて示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

【0045】インクジェット記録適性の測定は、下記の方法によって行った。

1) 印字濃度

印字濃度は、シャープ製（IO-720）インクジェットプリンターによりブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各色単色ベタ印字した記録画像の光学濃度を測定した。数値は、高い方が濃度が高く良好なことを示す。例えば、ブラックであれば、1.30以上であれば十分に良好なことを示す。

【0046】2) 印字ドット径

印字ドット径は、シャープ製（IO-720）インクジェットプリンターによりシアンインク単色、マゼンタイ

ンク単色、及びシアンインク+マゼンタインク重色で網点を印字して得たドットについて、画像解析装置を用いて、下記数1（数式1）で示される計算式にしたがって

$$HD = \{ (4/\pi) \times A \}^{1/2}$$

なお、HDは、円相当径（Heywood Diameter）、Aは、実測面積を示す。

【0047】3）重色にじみ率

重色にじみ率は、マゼンタインク単色ドット径と比較して、シアンインクとマゼンタインクの重なったドット径が何倍になっているかで、良否を判定した。数値が小さい程、単色ドットと重色ドットの差が小さく、画像品位が良好になることを示す。1～1.2倍であれば良好であるが、それを超えると画像品位は低下して見える。

【0048】4）白紙黄変性

白紙黄変性は、市販のポリプロピレン製プラスチックファイル袋（A4サイズ）の片面中央付近を、5cm×5cmの正方形に切って、塗工層面が穴のあいているファイル面に当たるようにファイル袋の中に入れて、室内に1ヶ月放置処理後、サンプルを取り出し、処理前後のインクジェット記録シートのL*a*b*（CIEに準拠した表色方法）を測定した。黄変化程度は、処理前後のb*の差で表すことができ、この数値が小さい程、黄変化が少いことを示す。

【0049】5）接着性

接着性は、塗工層表面に市販のセロテープを貼り、テープに付着した粉の程度を見て良否を判定した。

【0050】6）耐水性

耐水性は、シャープ製（IO-720）で、黒（Bk）・黄（Y）・マゼンタ（M）・シアン（C）の各単色ベタ印字をしたインクジェット記録シートを流水に5分間漬けて、乾燥した後、ベタ印字濃度の処理前後の濃度を比較して光学濃度の残存率を求めた。数値は高い方がよいが、全く変化しない場合を100%とする。100%を超える場合は、インクジェット記録シートを水に漬けたときにインクが水中に流れ出し、すぐにインクジェット記録シート上に再染着するか、或はインクジェット記録シート上の平面方向でインクがにじみ出すためである。どちらにしても100%に近い方がよい。

【0051】7）耐光性

耐光性は、シャープ製（IO-720）で、黒（Bk）・黄（Y）・マゼンタ（M）・シアン（C）の各単色ベタ印字をしたインクジェット記録シートを、キセノンフェードメーターで20時間光照射した前後の光学濃度残存率で示した。数値の高い方が残存率が高く、良好なことを示す。

【0052】8）耐オゾン性

耐オゾン性は、シャープ製（IO-720）で黒（Bk）・黄（Y）・マゼンタ（M）・シアン（C）の各単色ベタ印字をしたインクジェット記録シートを、オゾン200ppmの濃度の気流で20分間暴露した後、処理

ドットの円相当径について算出した。

【数1】

（数式1）

前後の光学濃度残存率で示した。数値の高い方が残存率が高く、良好なことを示す。尚、光学濃度の測定は、マクベス製RD-918を使用した。

【0053】9）インク吸収速度

インク吸収速度は、シャープ製（IO-720）インクジェットプリンターを用いて、赤印字（マゼンタ+イエロー）の重色ベタ印字直後（約1秒後）に紙送りして、ペーパー押さえロール又は指等に接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。汚れが出ないものが、インク吸収速度が早く良好である。

【0054】10）カール

カールは、5℃・10%RH、20℃・65%RH、40℃・90%RHの各環境下で24時間以上放置した後、A4サイズ（210mm×297mm）1枚の四隅のカール高さを測定した。インク受理層面側にカールした場合を「+」、反対面側にカールした場合を「-」とし、単位はmmとした。±0mmが最良であるが、±10mm以内であれば目視でも良好であり、更に自動給紙装置を備えたプリンターでのインクジェット記録シートの走行性が良好であった。±10mmを超えると目視でも印象が悪く、自動給紙装置を備えたプリンターでのインクジェット記録シートの走行性が悪く、給紙できなかったり、斜行し実使用上不可であった。

【0055】11）コックリングと記録画像のヘッド擦れ汚れ

コックリングと記録画像のヘッド擦れ汚れは、シャープ製（IO-720）インクジェットプリンターを用いて、青印字（シアン+マゼンタ）の重色ベタ印字を行い、紙しわの状態を目視で判定し、また印字中にコックリングが生じ、紙しわの凸部と印字ヘッドが接触することによって起こるヘッド擦れ汚れの有無を目視で判定した。

【0056】12）裏抜け

裏抜けは、シャープ製（IO-720）インクジェットプリンターを用いて、青印字（シアン+マゼンタ）の重色ベタ印字を行い、記録画像の裏面側からマゼンタの光学濃度を測定した。光学濃度が0.25以下であれば実使用上特に問題ではないが、0.25を超えると裏側に抜けていることが明確となり実使用上問題となる。

【0057】比較例1

坪量80g/m²、パルプ/填料比が80%/20%、アルキルケテンダイマー0.06%、ステキヒトサイズ度10秒の上質紙を原紙として、表面に合成非晶質シリカ（ファイナーX-37B；徳山曹達社製）100部、ポリビニルアルコール固形分濃度10%（PVA117、クラレ社製）600部、カチオン性染料定着剤固形分濃度30%

(スリースレッシュ1001;住友化学工業社製)67部を配合した塗工液、濃度15%をエアナイフコーターで塗工量 6 g/m^2 となるように、インク受理層を塗工し、スーパーカレンダー仕上をして、比較例1のインクジェット記録シートとした。

【0058】比較例2

比較例1の塗工紙の裏面に、ポリビニルアルコール固形分濃度10%(PVA117、クラレ社製)の塗工液をエアナイフコーターで塗工量 5 g/m^2 となるように、バックコート層を塗工し、スーパーカレンダー仕上をして、比較例2のインクジェット記録シートとした。

【0059】比較例3

比較例1の塗工紙の裏面に、表面と同様の塗工液をエアナイフコーターで塗工量 5 g/m^2 となるように、バックコート層を塗工し、スーパーカレンダー仕上をして、比較例3のインクジェット記録シートとした。尚、合成非晶質シリカ(ファインシリカ-37B)は、アスペクト比が5未満である。

【0060】比較例4

比較例1の塗工紙の裏面に、重質炭酸カルシウム(ソフトン2200、白石カルシウム社製)100部、ポリビニルアルコール固形分濃度10%(PVA117、クラレ社製)200部を配合した塗工液を固形分濃度20%として、エアナイフコーターで塗工量 5 g/m^2 となるように、バックコート層を塗工し、スーパーカレンダー仕上をして、比較例4のインクジェット記録シートとした。尚、重質カルシウム(ソフトン2200)は、アスペクト比が5未満である。

【0061】実施例1

比較例1の塗工紙の裏面に、デラミネーテッドカオリンクレー(ヌーグー;エンゲルハート社製、アスペクト比5~50、粒径 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)100部、ポリビニルアルコール固形分濃度10%(PVA117)200部を配合した塗工液、濃度20%をエアナイフコーターで塗工量 5 g/m^2 となるように、バックコート層を塗工し、スーパーカレンダー仕上をして、実施例1のインクジェット記録シートとした。

【0062】実施例2

バックコート層の顔料に、板状塩基性炭酸カルシウム(BCC-07;秩父石灰工業社製、アスペクト比約10、平均粒径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$)100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例2のインクジェット記録シートとした。

【0063】実施例3

バックコート層の顔料に、平板状ジークライト(ジークライトMC;ジークライト社製、アスペクト比5~90、平均粒径 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$)100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例3のインクジェット記録シートと

した。

【0064】実施例4

バックコート層の顔料に、平板状合成マイカ(MK-100;コープケミカル社製、アスペクト比20~30、平均粒径 $2.7\text{ }\mu\text{m}$)100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例4のインクジェット記録シートとした。

【0065】実施例5

バックコート層の顔料に、平板状炭酸マグネシウム(アスペクト比約10、平均粒径 $23\text{ }\mu\text{m}$)100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例5のインクジェット記録シートとした。

【0066】実施例6

バックコート層の顔料に、平板状セリサイト(アスペクト比5~90、平均粒径 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$)100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例6のインクジェット記録シートとした。

【0067】実施例7

バックコート層の顔料に、平板状タルク(アスペクト比約10、平均粒径 $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$)100部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例7のインクジェット記録シートとした。

【0068】実施例8

バックコート層の塗工量を、 10 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様にして、実施例8のインクジェット記録シートとした。

【0069】実施例9

バックコート層の塗工量を、 2 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様にして、実施例9のインクジェット記録シートとした。

【0070】実施例10

バックコート層の顔料に、平板状デラミネーテッドカオリンクレー(ヌーグー;エンゲルハート社製、アスペクト比5~50、粒径 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)70部、加水ハロイサイト(商品名、信州カオリン、アスペクト比5未満、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$)30部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例10のインクジェット記録シートとした。

【0071】実施例11

バックコート層の顔料に、平板状デラミネーテッドカオリンクレー(ヌーグー;エンゲルハート社製、アスペクト比5~50、粒径 $2\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)60部、重質炭酸カルシウム(ソフトン2200、白石カルシウム社製)40部を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例11のインクジェット記録シートとした。

【0072】表1にバックコート層の配合及び塗工量を、表2に上記特性の測定結果を示した。

【0073】

【表1】

実施例 又は 比較例	バックコート層配合比 顔料 (部) / PVA (部)	塗工量 g/m ²
比較例 1	-----	---
" 2	0/100	5
" 3	[比較例1のインク受理層と同じ配合]	5
" 4	重質炭酸カルシウム100/20	5
実施例 1	平板状デキネーテッドカリン100/20	5
" 2	板状塩基性炭酸加シム100/20	5
" 3	平板状ゾークライト100/20	5
" 4	平板状合成マイカ100/20	5
" 5	平板状炭酸マグネシウム100/20	5
" 6	平板状セリサイト100/20	5
" 7	平板状タルク100/20	5
" 8	平板状デキネーテッドカリン100/20	10
" 9	平板状デキネーテッドカリン100/20	2
" 10	平板状デキネーテッドカリン70/加水増付30/20	5
" 11	平板状デキネーテッドカリン60/重質炭酸加シム40/20	5

【0074】

【表2】

実施例 又は 比較例	カール高さ[mm]			裏抜け 光学濃度 (マゼンタ)	コックリング 紙しわ *1	汚れ *2	ベタ印字 光学濃度 (ブラック)
	5℃ 10%RH	20℃ 65%RH	40℃ 90%RH				
比較例 1	+50	+8	±0	0.34	D	D	1.27
" 2	-20	-15	-3	0.33	D	D	1.29
" 3	-5	-6	-2	0.29	C	D	1.29
" 4	+20	-4	-1	0.26	C	D	1.29
実施例 1	+2	-3	-1	0.18	B	A	1.32
" 2	+4	-4	-2	0.17	B	A	1.32
" 3	+8	-4	-2	0.17	B	A	1.33
" 4	+7	-6	±0	0.19	B	A	1.31
" 5	+5	-5	-2	0.19	B	A	1.31
" 6	+8	-4	-1	0.17	B	A	1.33
" 7	+4	-2	+1	0.17	B	A	1.33
" 8	+8	-4	-1	0.16	A	A	1.34
" 9	+6	+2	+2	0.20	B	A	1.32
" 10	+5	-3	-1	0.17	B	A	1.33
" 11	+8	-4	-2	0.17	B	A	1.33

*1 A: 紙しわほとんど無く特性良好を示す。

B: 紙しわ少なく実用上問題ない範囲で良好を示す。

C: 紙しわ有り実用上問題あることを示す。

D: 紙しわ多く特性不良を示す。

*2 A: コックリングによるヘッド擦れ汚れ無く特性良好を示す。

D: コックリングによるヘッド擦れ汚れ有り実用上問題あり。

【0075】実施例1～11、比較例1～4で明らかのように、平板状無機顔料を含有するバックコート層を設けることにより、各環境条件下におけるカール値が±10mm以内になり、特に低温低湿条件下でのカールも少なく、インクジェット記録シートの搬送性が著しく改良され、更にインクの裏抜けも著しく改良され、また更にコックリングが抑制されることによって、紙しわが少な

くなり、インクジェット記録シートのヘッド擦れ汚れがなく、総合的なインクジェット記録シートの搬送性を著しく向上させることができた。その時、シート上に記録された画像の濃度が高くなるという副次的な効果がある。

【0076】比較例5

濾水度450mlCSFのLBKP67部、濾水度480mlCSFのNBKP8部から成るパルプスラリーに、カチオン澱粉0.8部、重質炭酸カルシウム10部、軽質炭酸カルシウム15部、アルキルケテンダイマー中性サイズ剤0.10部、を添加して、パルプスラリーのpHを8.2に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥し、続けて、サイズプレスで溶解した酸化澱粉水溶液を、固形分で両面5g/m²となるように含浸し、乾燥しマシンカレンダー仕上げをし、坪量95g/m²の塗工原紙

を得た。ステキヒトサイズ度は、20秒であった。この塗工原紙の填料分布の多い面上に、多孔性無機顔料として、合成非晶質シリカ（ファインシールX-37B、徳山曹達社製）100部、バインダーとして、ポリビニルアルコール固形分濃度10%水溶液（PVA117、クラレ社製）400部を配合した濃度15%の塗工液をエアナイフコーターで固形分8g/m²となるように塗工し、熱風の最高温度を120℃以上として乾燥し、更にこの塗工紙の裏面にバックコート層として、平板状デラミネーテッドカオリンクレー（ヌーグー；エンゲルハート社製、アスペクト比5～50、粒径2～20μm）50部、加水ハロイサイト（商品名、信州カオリン、アスペクト比5未満、平均粒径5μm）50部、シラン変性ポリビニルアルコール10%固形分濃度（商品名Rポリマー1130、クラレ社製）50部、48%固形分濃度のスチレン-ブタジエン系ラテックスを21部を配合した濃度30%の塗工液をエアナイフコーターで固形分8g/m²となるように塗工し、乾燥した。更に、スーパーカレンダー仕上げをし、比較例5のインクジェット記録シートとした。

【0077】比較例6

比較例5に使用した塗工原紙の填料分布の多い面上に、溶解しない米澱粉粉体（平均粒子径4.9μm、ミクロパール、島田化学工業社製）100部、バインダーとして、ポリビニルアルコール固形分濃度10%水溶液（PVA117、クラレ社製）400部を配合した濃度15%の塗工液を、エアナイフコーターで固形分8g/m²となるように塗工し、熱風の最高温度を120℃以上として乾燥し、更に比較例5と同様にしてバックコート層を設け、スーパーカレンダー仕上げをし、比較例6のインクジェット記録シートとした。

【0078】比較例7

比較例5に使用した塗工原紙の填料分布の多い面上に、多孔性無機顔料として、合成非晶質シリカ（ファインシールX-37B、徳山曹達社製）100部、バインダーとして、ポリビニルアルコール固形分濃度10%（PVA117、クラレ社製）400部、染料定着剤として、カチオン性染料定着剤固形分濃度30%（スミレーズレジジン1001、カチオン荷電量3.5meq./g、住友化学社製）100部を配合した濃度15%の塗工液をエアナイフコーターで、固形分8g/m²となるように塗工し、熱風の最高温度を120℃以上として乾燥し、更に比較例5と同様にしてバックコート層を設け、スーパーカレンダー仕上げをし、比較例7のインクジェット記録シートとした。

【0079】比較例8

比較例5に使用した塗工原紙の填料分布の多い面上に、多孔性無機顔料として、合成非晶質シリカ（ファインシールX-37B、徳山曹達社製）100部、バインダーとして、ポリビニルアルコール固形分濃度10%（PVA117、クラレ社製）400部、エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa（エチレン含有量：10モル%、Tg：15℃、固形分濃度：50%）20部を配合した濃度15%の塗工液をエアナイフコーターで、固形分8g/m²となるように塗工し、熱風の最高温度を120℃以上として乾燥し、更に比較例5と同様にしてバックコート層を設け、スーパーカレンダー仕上げをし、比較例8のインクジェット記録シートとした。

【0080】実施例12～16
比較例7の合成非晶質シリカ100部の内、各々10部、25部、50部、100部を溶解しない米澱粉粉体（平均粒子径4.9μm）に置換した他は比較例7と同様にして、実施例12～16のインクジェット記録シートを得た。

【0081】実施例17

比較例7の配合塗工液にエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa（エチレン含有量：10モル%、Tg：15℃、固形分濃度：50%）20部を添加した以外は比較例7と同様にして、実施例17のインクジェット記録シートを得た。

【0082】実施例18

実施例13の配合塗工液にエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa（エチレン含有量：10モル%、Tg：15℃、固形分濃度：50%）20部を添加した以外は実施例13と同様にして、実施例18のインクジェット記録シートを得た。

【0083】実施例19

実施例16の米澱粉粉体100部の内、固形分で20部をエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa（エチレン含有量：10モル%、Tg：15℃、固形分濃度：50%）に置換した以外は実施例16と同様にして、実施例19のインクジェット記録シートを得た。

【0084】実施例20

エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa（エチレン含有量：10モル%、Tg：15℃、固形分濃度：50%）20部をエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンb（エチレン含有量：25モル%、Tg：5℃、固形分濃度：50%）20部に置換した以外は実施例18と同様にして、実施例20のインクジェット記録シートを得た。

【0085】実施例21

エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa（エチレン含有量：10モル%、Tg：15℃、固形分濃度：50%）20部をエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンc（エチレン含有量：40モル%、Tg：0℃、固形分濃度：50%）20部に置換した以外は実施例18と同様にして、実施例21のインクジェット記録シートを得た。

【0086】比較例9

エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂水性エマルジョンa

(エチレン含有量：10モル%、 T_g ：15℃、固形分濃度：50%) 20部を酢酸ビニル重合体樹脂水性エマルジョン (T_g ：29℃、固形分濃度：30%) 33部に置換した以外は実施例17と同様にして、比較例9のインクジェット記録シートを得た。

【0087】表3に本発明実施例及び比較例によるインク受理層配合例、表4にカチオン性染料定着剤塗工量、

インクジェット記録シート単位面積当たりのカチオン荷電量を、表5、6及び7に実施例及び比較例による測定結果を示した。なお、バックコート層は実施例12～21及び比較例5～9は同様の塗工層とした。

【0088】

【表3】

実施例 又は 比較例	インク受理層配合				
	米澱粉 *3	エチレン酢酸ビニル共重合体a,b,c及酢酸ビニル *4	シリカ *5	カチオン性染料定着剤 *6	接着剤PVA *7
比較例 5	---	---	100	---	40
" 6	100	---	---	---	40
" 7	---	---	100	30	40
" 8	---	---	90	---	40
" 9	---	酢酸ビニル a 10	100	30	40
実施例 12	10	---	90	30	40
" 13	25	---	75	30	40
" 14	50	---	50	30	40
" 15	75	---	25	30	40
" 16	100	---	---	30	40
" 17	---	a 10	100	30	40
" 18	25	a 10	75	30	40
" 19	80	a 20	---	30	40
" 20	25	b 10	75	30	40
" 21	25	c 10	75	30	40

*3 --- 平均粒子径4.9 μm の米澱粉粒子(粉体)

*4 --- 本発明になるエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂及び比較例の酢酸ビニル。

エチレン含有量 0モル%：酢酸ビニル

10モル%：エチレン酢酸ビニル共重合体樹脂a

25モル%：" b

40モル%：" c

*5 --- 合成非晶質シリカ(多孔性)

*6 --- カチオン性染料定着剤

*7 --- 完全ケン化型、重合度1700のポリビニルアルコール。

【0089】

【表4】

実施例 又は 比較例	インク受理層 塗工量 (g/m ²)	カチオン性染料定着剤		バックコート層 塗工量 (g/m ²)
		定着剤塗工量 (g/m ²)	カチオン荷電量 (meq./m ²) *8	
比較例 5	8	0	0	8
" 6	8	0	0	8
" 7	8	1.41	4.94	8
" 8	8	0	0	8
" 9	8	1.33	4.67	8
実施例 12	8	1.41	4.94	8
" 13	8	1.41	4.94	8
" 14	8	1.41	4.94	8
" 15	8	1.41	4.94	8
" 16	8	1.41	4.94	8
" 17	8	1.33	4.67	8
" 18	8	1.33	4.67	8
" 19	8	1.41	4.94	8
" 20	8	1.33	4.67	8
" 21	8	1.33	4.67	8

*8 [コロイド滴定法によるカチオン性染料定着剤のカチオン荷電量] — (a)

[カチオン性染料定着剤の塗工層中の含有量] ———
————— (b)

[インクジェット記録シート単位面積当りの該定着剤の

カチオン荷電量] ——— (c)

[*8のカチオン荷電量 (c) (meq./m²)] = (a) (me
q./g) × (b) (g/m²)

【0090】

【表5】

実施例 又は 比較例	カール高さ[mm] 5℃, 10%RH	裏抜け 光学濃度 (75℃)	コクリング 紙しわ *1	汚れ *2	ベタ印字 光学濃度 (75℃)
比較例 5	— 2	0.16	B	A	1.35
" 6	+ 4	0.18	B	A	1.30
" 7	+ 3	0.16	B	A	1.34
" 8	± 0	0.16	B	A	1.34
" 9	± 0	0.16	B	A	1.33
実施例 12	+ 3	0.16	B	A	1.34
" 13	+ 4	0.16	B	A	1.33
" 14	+ 4	0.16	B	A	1.32
" 15	+ 4	0.16	B	A	1.31
" 16	+ 2	0.18	B	A	1.31
" 17	± 0	0.16	B	A	1.33
" 18	± 0	0.16	B	A	1.32
" 19	+ 3	0.18	B	A	1.31
" 20	± 0	0.16	B	A	1.32
" 21	± 0	0.16	B	A	1.32

【0091】

【表6】

実施例 又は 比較例	印字ドット径 (μm)			重色にじみ率	記録シート 白紙黄変性 Δb [*]	接着性 セロテープ [*] 剥離 ⁹
	単色		重色	重色／単色M (倍)		
	C	M	C + M			
比較例 5	320	336	547	1.63	3.4	D
〃 6	295	303	412	1.36	1.1	A
〃 7	278	267	401	1.50	38.4	D
〃 8	285	293	419	1.43	2.7	B
〃 9	225	221	343	1.55	3.2	C
実施例 12	275	260	298	1.15	15.5	B
〃 13	282	270	285	1.05	14.3	B
〃 14	285	277	292	1.03	8.7	A
〃 15	287	280	291	1.04	6.3	A
〃 16	286	279	287	1.03	4.2	A
〃 17	275	264	304	1.15	15.3	B
〃 18	278	275	283	1.03	14.0	B
〃 19	283	276	284	1.03	1.0	A
〃 20	283	275	283	1.03	13.9	B
〃 21	286	280	288	1.03	13.8	B

*9 Aはセロテープにほとんど粉が付かず、塗層強度が強いことを示す。

Bはセロテープに僅かに粉が付着するが、実用上問題が無いことを示す。

Cはセロテープに粉が付着し、使用条件によっては問題で有ることを示す。

Dはセロテープにかなり粉が付着し、実用上問題で有ることを示す。

Eはセロテープに大量に粉が付着し、使用に耐えないことを示す。

【0092】

【表7】

実施例 又は 比較例	記録画像保存性 (光学濃度残存率 %)											
	耐水性				耐光性				耐オゾン性			
	Bk	Y	M	C	Bk	Y	M	C	Bk	Y	M	C
比較例 5	26	15	8	16	45	58	35	65	38	65	36	45
" 6	15	12	6	15	62	61	46	73	45	86	45	82
" 7	103	101	107	100	62	73	54	74	55	75	54	57
" 8	11	10	6	15	68	67	53	75	82	93	92	93
" 9	103	101	105	100	80	88	78	92	92	93	95	98
実施例 12	104	100	105	99	77	93	78	93	87	95	92	95
" 13	105	100	106	98	85	96	82	97	93	98	98	99
" 14	104	101	104	99	90	96	85	97	94	98	98	99
" 15	103	101	105	98	93	96	90	98	96	98	98	99
" 16	103	101	104	98	94	97	91	98	98	98	98	99
" 17	103	100	103	99	84	90	81	85	92	94	98	95
" 18	105	99	104	99	91	93	85	97	95	98	98	99
" 19	103	100	103	98	94	95	88	96	98	99	98	99
" 20	105	101	105	98	90	91	85	97	95	98	98	99
" 21	105	101	105	99	89	92	84	97	95	98	98	99

【0093】実施例12～21、比較例5～9で明らか
なように、平板状無機顔料を含有するバックコート層を
設けることにより、総合的なインクジェット記録シート
の搬送性が良好であるばかりでなく、澱粉粒子又はその
化工澱粉粒子又はエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂の少
なくとも1種以上を含有し、更にカチオン性染料定着剤
を特定のカチオンコロイド荷電量としたインク受理層を
有するインクジェット記録シートは、重色にじみ率が著
しく改良され、重色部分の文字が高精細に記録される。
更に合成非晶質シリカとカチオン性染料定着剤を併用し
て含有するインク受理層を有するインクジェット記録シ
ートに於いても、澱粉粒子又はその化工澱粉粒子又はエ
チレン酢酸ビニル共重合体樹脂の少なくとも1種以上を
インク受理層中に含有した場合、インクジェット記録シ
ートの白紙黄変性が著しく改良され、又、インク受理層
の接着性・塗層強度が著しく改良される。

【0094】実施例 22

濾水度450mlCSFのLBKP65部、濾水度48
0mlCSFのNBKP7部から成るパルプスラリー
に、填料として重質炭酸カルシウム10部、軽質炭酸カ
ルシウム8部、タルク10部、サイズ剤としてアルキル
ケテンダイマー中性サイズ剤0.10部、カチオン澱粉
0.8部、硫酸バンド0.4部を添加して、パルプスラ
リーのpHを8.2に調整し、長網抄紙機で抄造乾燥
し、続けて、サイズプレスで溶解した酸化澱粉水溶液
を、固形分で両面5g/m²となるように含浸し、乾燥
しマシンカレンダー仕上げをし、坪量95g/m²の塗
工原紙を得た。ステキヒトサイズ度は、18秒であっ
た。原紙抄造後、この塗工原紙の填料分布の多い面上
に、固形分1g/m²で塗工した以外は実施例18と同
様にしてインク受理層を設け、更に裏面に比較例5のバ
ックコート液を固形分5g/m²で塗工した以外は比較
例5と同様にしてバックコート層を設けた。このインク

ジェット記録シートを実施例22のインクジェット記録
シートとした。

【0095】実施例 23

インク受理層の塗工量固形分を10g/m²とした以外
は実施例22と同様にして実施例23のインクジェット
記録シートを得た。

【0096】比較例 10

インク受理層の塗工量固形分を15g/m²とした以外
は実施例22と同様にして比較例10のインクジェット
記録シートを得た。

【0097】実施例 24

実施例22の塗工原紙の填料分の少ない面上に、米澱粉
(平均粒径4.9μm)10部、小麦澱粉(粒径2～4
0μm)10部、ポリビニルアルコール(PVA11
7)10部、カチオン性染料定着剤(ポリフィックス6
01、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子
社製)15部を配合した濃度30%の塗工液をエアーナ
イフコーターで固形分10g/m²となるように塗工
し、熱風の最高温度を120℃以上として乾燥し、更に
インク受理層の反対面上にバックコート層として実施例
22と同様のバックコート層を設け、スーパーカレンダー
仕上げをし、実施例24のインクジェット記録シート
とした。

【0098】実施例 25

実施例24のカチオン性染料定着剤(ポリフィックス6
01、カチオン荷電量6.9meq./g、昭和高分子
社製)15部を30部とした以外は実施例24と同様に
して実施例25のインクジェット記録シートを得た。

【0099】表7に本発明実施例及び比較例によるカチ
オン性染料定着剤塗工量、インクジェット記録シート単
位面積当たりのカチオン荷電量、表8、9に実施例及び
比較例の測定結果を示した。

【0100】

【表8】

実施例 又は 比較例	インク受理層 塗工量 (g/m ²)	カチオン性染料定着剤		バックコート層 塗工量 (g/m ²)
		定着剤塗工量 (g/m ²)	好カチオン荷電 (meq./m ²)	
比較例10	15	2.49	8.76	5
実施例22	2	0.33	1.17	5
" 23	10	1.66	5.84	5
" 24	10	2.50	17.25	5
" 25	10	5.00	34.5	5

【0101】

【表9】

実施例 又は 比較例	カール高さ[mm] 5℃, 10%RH	裏抜け 光学濃度 (マシナ)	コックリング 紙しわ		ベタ印字 光学濃度 (グレース)
			*1	汚れ *2	
比較例10	+20	0.14	B	A	1.28
実施例22	-5	0.18	B	A	1.30
" 23	+3	0.15	B	A	1.34
" 24	-6	0.15	B	A	1.31
" 25	-3	0.15	B	A	1.32

【0102】

【表10】

実施例 又は 比較例	印字ドット径 (μm)			重色にじみ率 重色/単色M (倍)	記録シート 白紙黄変性 Δb*	接着性 セロテープ 剥離 *9
	単色		重色			
	C	M	C+M			
比較例10	253	250	258	1.03	5.8	B
実施例22	298	291	329	1.13	0.7	A
" 23	268	265	278	1.05	3.2	A
" 24	270	262	270	1.03	1.0	A
" 25	265	260	268	1.03	1.2	A

【0103】実施例22～25、比較例10から明らかに、インク受理層とバックコート層の塗工量及び塗工量差が特定の範囲で好ましい結果を得た。又、カチオン性染料定着剤のインクジェット記録シートの単位面積あたりのコロイド荷電量が特定の範囲にあれば、重色にじみ率も良好であった。

【0104】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録シートにお

いて、インク受理層の反対面に、アスペクト比が5～90で、かつ平均粒子径が0.1～25μmである、平板状無機顔料を含有するバックコート層を設けることにより、インクジェット記録シート上に記録された画像や文字の濃度が高く、広範囲の温湿度条件下でのカール及びコックリングを抑制することができ、記録装置で記録する際のインクジェット記録シートの走行性を著しく改善することができる。更にコックリングによって発生する

ヘッドへの接触によって引き起こされるヘッド擦れ汚れも防止でき、記録画像汚れの無い鮮明な記録画像を得ることができる。また、裏抜けも少ない記録画像を得ることができる。また、インク受理層に澱粉粒子またはその化工澱粉粒子、またはエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂から選ばれる1種以上を含有し、インクジェット記録シ

ートの単位面積あたり特定のカチオン荷電量を有するようカチオン性染料定着剤を含有させることにより、記録された画像や文字の濃度が高く、インクの吸収性に優れ、重色部でのニジミを著しく減少させることが出来、従来公知の技術では容易に得られなかったバランスの取れたインクジェット記録シートを得ることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 出井 晃治

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内